

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 JAN 2004

WIPO

PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 27 511.8

**Anmeldetag:** 17. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Polyvinylester

**IPC:** C 08 F 297/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Herstellung von Polyvinylester

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien.

Celanese Ventures GmbH

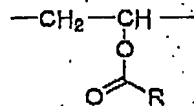
2003/CVG009

KD/JLS

**Verfahren zur Herstellung von Polyvinylester**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien.

Polyvinylester sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung



- 10 als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyvinylacetate (R = CH<sub>3</sub>) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

- Polyvinylacetat ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die  
15 Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen verwendet (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

- 20 In der Technik wird Polyvinylacetat durch freie radikalische Polymerisationen hergestellt, wobei die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden kann. Als Radikalstarter dienen hierbei vorwiegend Azoisobutyronitril und Dibenzoylperoxid (AIBN / BPO). Da diese radikalischen Polymerisationen schnell und unkontrolliert ablaufen, ist eine Stereodifferenzierung ausgeschlossen und eine Kontrolle des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung nur schwer möglich (W. Daniels In: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3<sup>rd</sup> Ed. 1983, 23, 817-847).

- Aufgrund der Beschränkung auf eine freie radikalische Polymerisation von  
30 Vinylacetat ist es bislang noch nicht gelungen, Polyvinylacetate mit speziellen Geometrien, wie z.B. stern-, kamm- oder leiterförmiges Polyvinylacetat mit einer

schmalen Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren. Polymere mit diesen speziellen Geometrien auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien. Polyvinylacetate mit diesen speziellen Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung sind noch nicht beschrieben.

Eine Möglichkeit zur kontrollierten Polymerisation und zur Steuerung einiger Polymereigenschaften besteht in der sogenannten „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Monomeren, welche metallkatalysiert durchgeführt werden kann (WO9630421). Hierbei wird durch eine Redoxreaktion eines Metalls mit einem Initiator reversibel ein Radikal gebildet, das ein Monomer unter Ausbildung eines neuen Radikals einbauen kann. Im Idealfall steht das neu gebildete Radikal wieder durch eine Redoxreaktion im Gleichgewicht mit dem Metall. Durch diese Kontrolle werden definierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski; J. Xia, *Chem. Rev.* 2001; 101 (12), 2921-2990.).

Die kontrollierte Polymerisation von Vinylacetat mittels ATRP stellt aufgrund der kleinen Atom-Transfer-Gleichgewichtskonstante heutzutage noch eine Herausforderung dar (J. Xia, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1999, 32, 8310-8314.). In der Literatur ist nur ein Beispiel zu einer möglichen kontrollierten radikalischen Polymerisation von Vinylacetat beschrieben (M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 2002, 35, 330-333).

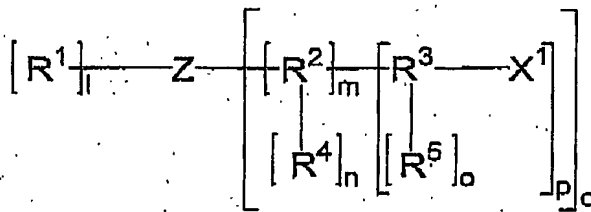
DE10238659 beschreibt erstmals die Herstellung von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien, wie beispielsweise sternförmiger Polyvinylacetate, durch eine kontrollierte, metallkatalysierte radikalische Reaktion. Die so hergestellten Polymere sind jedoch durch Verunreinigungen, bei denen es sich hauptsächlich um Katalysator-Reste und daraus resultierenden Übergangsmetallverbindungen handelt, eingefärbt. Die in *Macromolecules* 2002, 35, 330-333 beschriebene Reinigung von Polyvinylacetaten durch Ausfällung einer Polyvinylacetat – Lösung mit Heptan führt jedoch nicht zur Aufhellung der Polymere.

Es bestand somit die Aufgabe Verfahren zur Reinigung von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien zu entwickeln, bei denen der beschriebene Stand der Technik vermieden wird und bei denen farblose Polymere erhalten werden, die kein restliches Monomer und kein restliches Lösungsmittel enthalten.

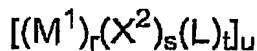
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch eine neue Reinigungsprozedur, welche eine Ausfällung einer Lösung von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien mit einem wäßrigen Medium beinhaltet, farblose Lösungsmittel- und Restmonomer -freie Polymere erhalten werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von Polyvinylestern umfassend die Schritte:

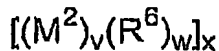
- (A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einer Metall-verbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Additivs der Formel III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel; besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- 5 X<sup>1</sup> jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- 10 R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initilierenden Einheit [R<sup>3</sup>-X<sup>1</sup>] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R<sup>3</sup> gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R<sup>4</sup> gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 20 n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- 25 p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- 30 M<sup>1</sup> jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X<sup>2</sup> jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoff-haltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly,

- Mesityl, Xylyl, Indenyl-Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R<sup>6</sup> gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht;
- (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmitteln, und
- (C) Auflösen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von Oxidationsmitteln,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte,

- (F) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknung des erhaltenen Polymeren.
- 5 (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n).
- (H) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Lösung aus Schritt G) zu Wasser oder zu einer wässrigen Lösung einer Säure oder einer wässrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren und Kühlung.
- 10 (I) Isolierung des ausgefallenen Polymers, vorzugsweise durch Filtration oder Abdekantieren, gegebenenfalls Waschen des Polymers mit Wasser oder einer der unter Schritt H) genannten Flüssigkeiten.
- (J) Gegebenenfalls Wiederholung der Schritte G), H) und I)
- (K) Trocknung des Polymeren.

Bei den in Schritt C) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

20

25 Bei dem in Schritt D) eingesetzten Oxidationsmitteln handelt es sich insbesondere um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Calciumperoxid, tert-Butylhydroperoxid, oder m-Chlorperbenzoesäure, wobei die Zugabe des Oxidationsmittels entweder als Substanz oder in Lösung erfolgen kann.

30 Bei den in Schritt F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich insbesondere um aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt um n-Pentan, n-Hexan, Isohexan oder n-Heptan.



Bei den in Schritt G) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (I) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (II) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (III) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt H) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt H) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylentetramin.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigte Polymer ist farblos und enthält kein Lösungsmittel und kein restliches Monomer.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Schritte A) und B) wie zu vor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Toluol und/oder Dichlormethan, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer anorganischen Säure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Schritte A) und B) wie zu vor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Ausfällung des Polymeren gemäß

10

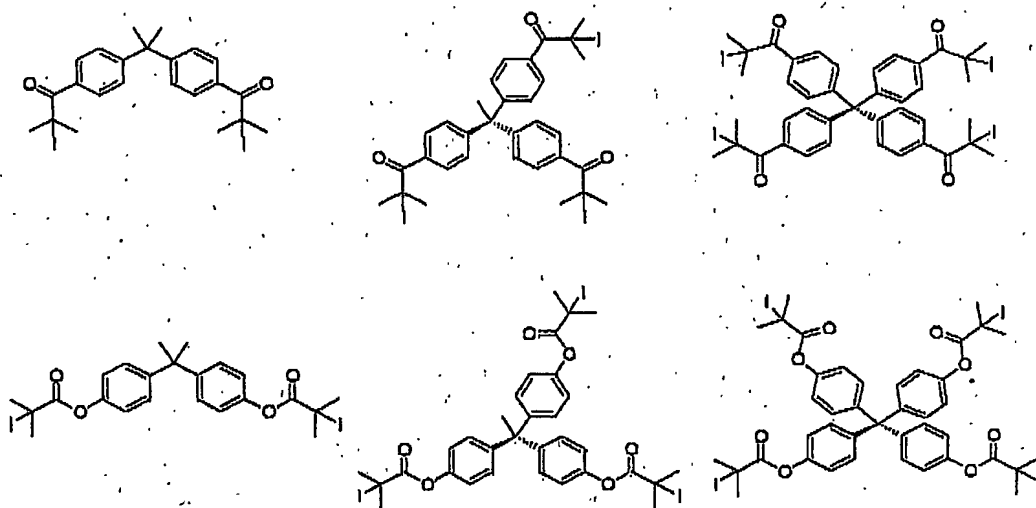
Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer 1 molaren Salzsäure und Extraktion des Polymeren, Trennung der organischen und der wäßrigen Phase, Zugabe der organischen Phase zu Wasser und erneute Extraktion, Isolierung des ausgefallenen Polymers und nachfolgende Trocknung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste  $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl,  $C_1 - C_{20}$ -Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl,  $C_1 - C_{20}$ -Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl,  $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl,  $C_1 - C_{20}$ -Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl,  $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl,  $C_6 - C_{20}$ -Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl,  $C_1 - C_{20}$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy,  $C_6 - C_{20}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy,  $C_7 - C_{20}$ -Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl,  $C_7 - C_{20}$ -Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl,  $C_7 - C_{20}$ -Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl,  $C_{12} - C_{20}$ -Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl,  $C_6 - C_{20}$ -Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinoliny, Isochinoliny, Acridiny, Benzochinoliny oder Benzoisochinoliny,  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl,  $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl,  $C_8 - C_{20}$ -Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethinylphenyl, m-Ethinylphenyl oder p-Ethinylphenyl,  $C_2 - C_{20}$ -heteroatomhaltige Gruppe,

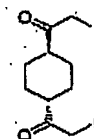
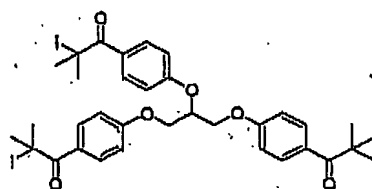
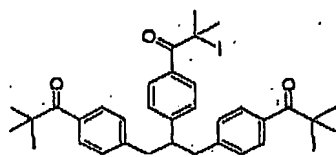
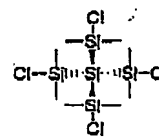
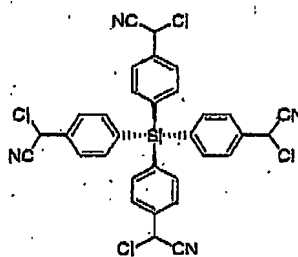
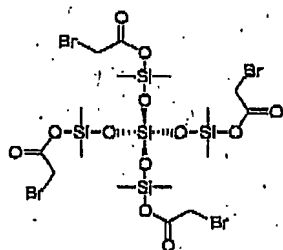
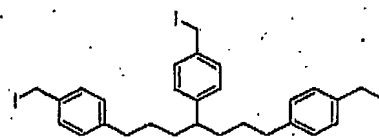
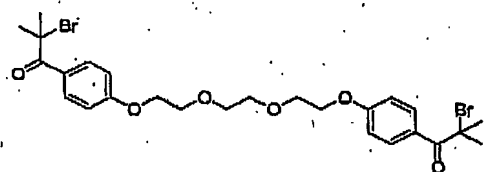
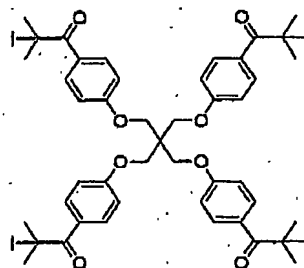
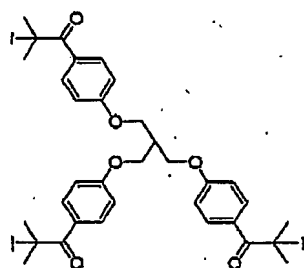
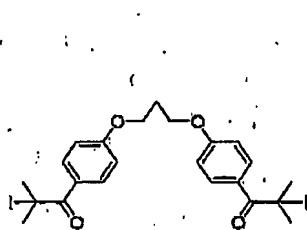
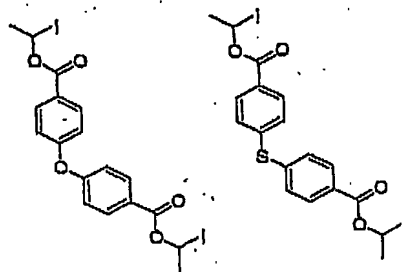
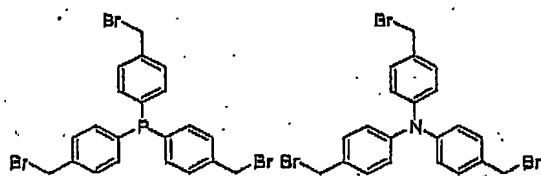
besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

5. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen oder Cyclohexylen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, besonders bevorzugt o-Phenylen, m-Phenylen oder p-Phenylen, C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxycarbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.
- 10

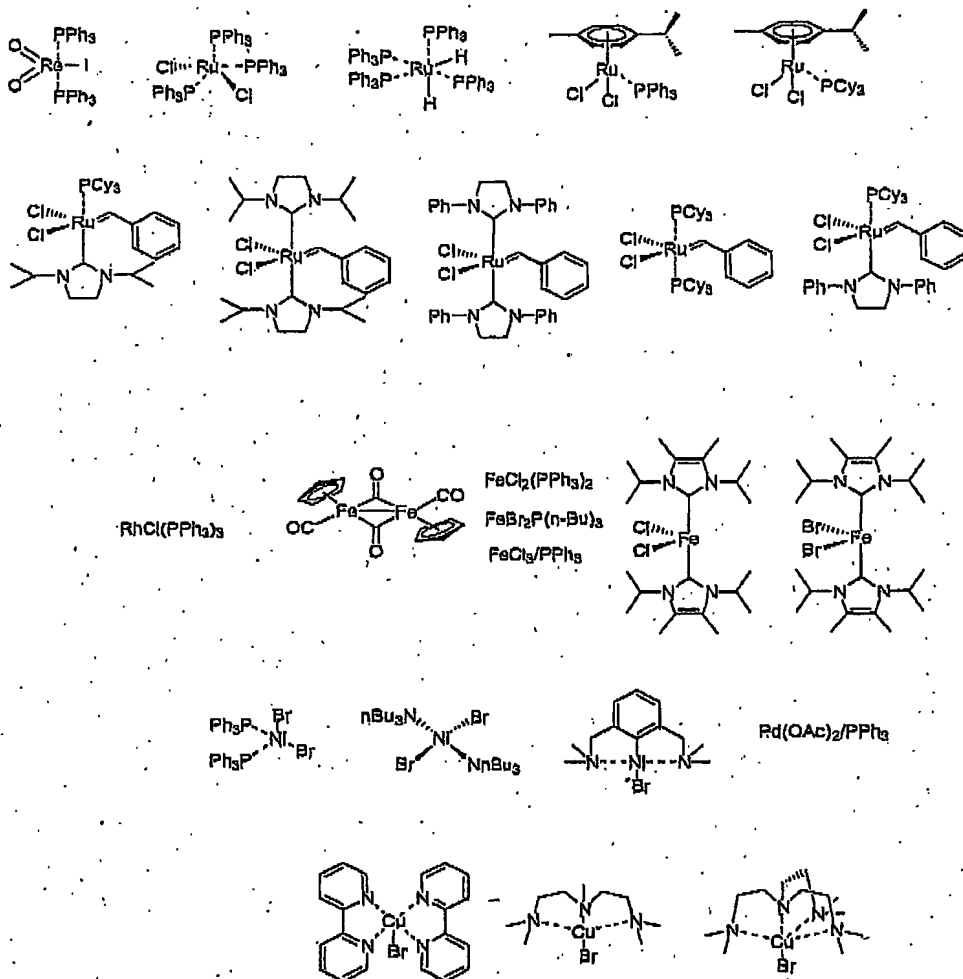
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



10



Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

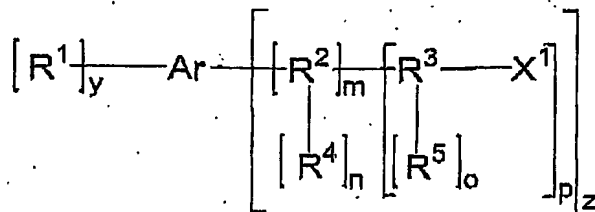


Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Additive der Formel III sind:

Al(OMe)<sub>3</sub>; Al(OEt)<sub>3</sub>; Al(O-*n*Pr)<sub>3</sub>; Al(O-*i*Pr)<sub>3</sub>; Al(O-*n*Bu)<sub>3</sub>; Al(O-*s*Bu)<sub>3</sub>; Al(O-*t*Bu)<sub>3</sub>;  
MeAl(O-2,6-di-*t*butylphenyl)<sub>2</sub>; Al(OPh)<sub>3</sub>; Ti(OMe)<sub>4</sub>; Ti(OEt)<sub>4</sub>; Ti(O-*n*Pr)<sub>4</sub>; Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>;  
Ti(O-*n*Bu)<sub>4</sub>; Ti(O-*s*Bu)<sub>4</sub>; Ti(O-*t*Bu)<sub>4</sub>; LiOMe; LiOEt; LiO-*n*Pr; LiO-*i*Pr; LiO-*n*Bu; LiO-*s*Bu;  
LiO-*t*Bu; B(OMe)<sub>3</sub>; B(OEt)<sub>3</sub>; B(O-*n*Pr)<sub>3</sub>; B(O-*i*Pr)<sub>3</sub>; B(O-*n*Bu)<sub>3</sub>; B(O-*s*Bu)<sub>3</sub>; B(O-*t*Bu)<sub>3</sub>;  
PPh<sub>3</sub>; P-*t*Bu<sub>3</sub>; Et<sub>3</sub>N; *n*Bu<sub>2</sub>NH.

Hierin bedeuten die Abkürzungen Me = Methyl, Et = Ethyl, nPr = n-Propyl, iPr = Iso-Propyl, nBu = n-Butyl, sBu = sec-Butyl, tBu = tert-Butyl und Ph = Phenyl

In einer Variante des Verfahrens kann Anstelle der Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (IV) eingesetzt werden



Formel IV

worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

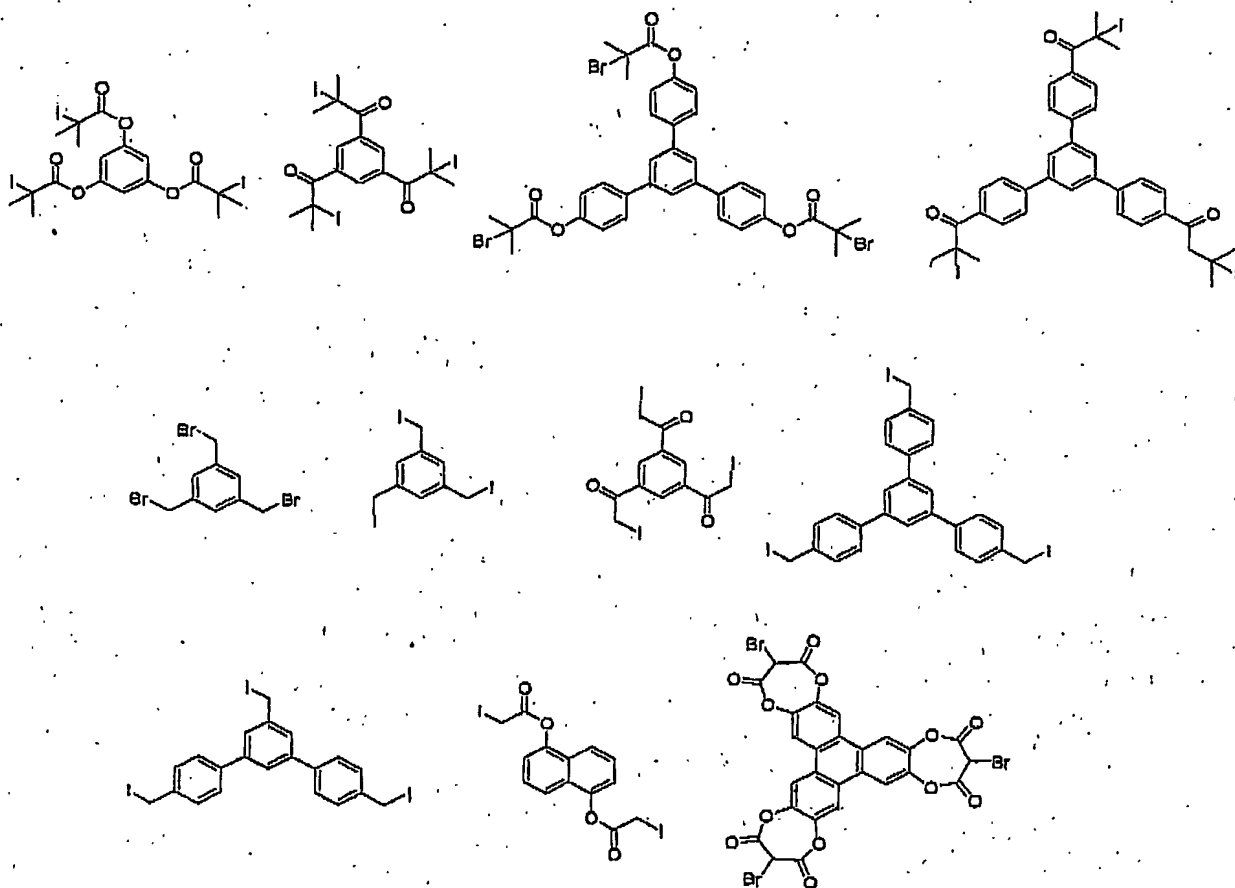
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

$X^1$  die gleiche Bedeutung hat wie unter Formel (I) beschrieben, und

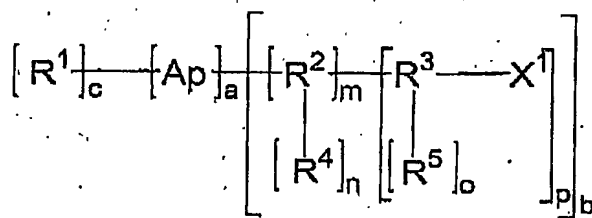
y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:



- 5 In einer weiteren Variante des Verfahrens kann Anstelle der Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (V) eingesetzt werden :



Formel V

10 worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie wie unter Formel (I) beschrieben, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie wie unter Formel (I) beschrieben, und

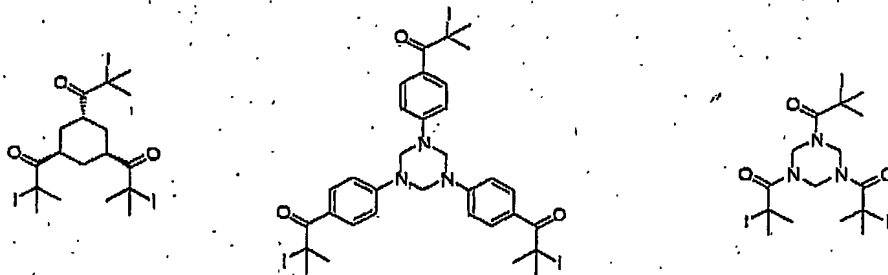
$X^1$  die gleiche Bedeutung hat wie wie unter Formel (I) beschrieben, und

a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

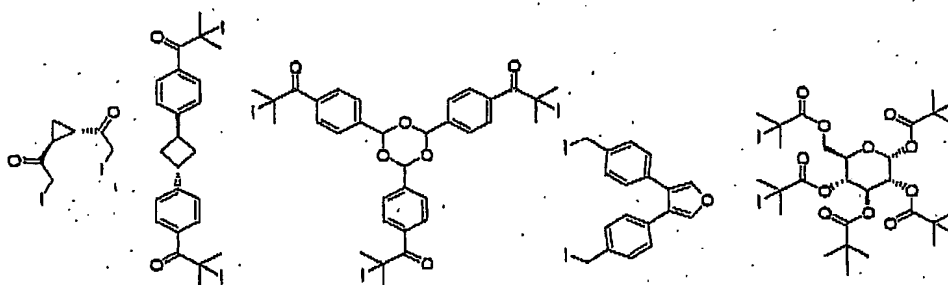
b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel V sind:

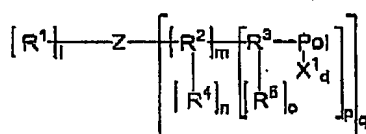




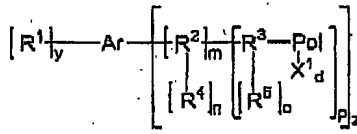


Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel I, IV oder V mit einer Metallverbindung der Formel II erhalten. Bevorzugt ist eine Umsetzung bei der eine Metallverbindung der Formel II stöchiometrisch im Verhältnis zu den anwesenden radikalstartenden Halogenid-Gruppen  $X^1$  eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des Katalysatorsystems ein Additiv der Formel III zugegen sein, oder es kann gegebenenfalls ein Additiv der Formel III nachträglich eingebracht werden. Die Konzentration an Additiv der Formel III kann zwischen 0.001 und 100 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer betragen, besonders bevorzugt beträgt die Konzentration an Additiv der Formel III 0.01 und 20 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Herstellung des Initiatorsystems kann in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel oder in Vinylestern, bevorzugt in Vinylacetat, oder in einem anderen flüssigen Monomer erfolgen.

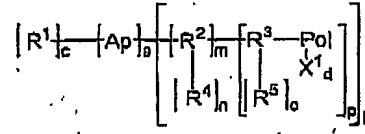
Bei den mittels des erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymeren handelt es sich insbesondere um Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern der Formeln VI, VII und VIII



Formel VI



Formel VII



Formel VIII

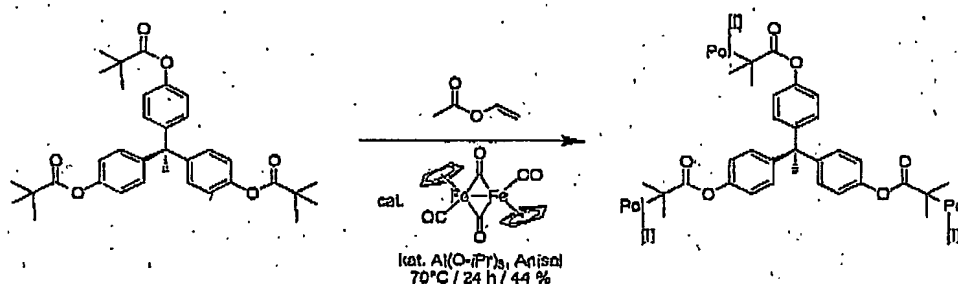
worin

Z, Ar, Ap

die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

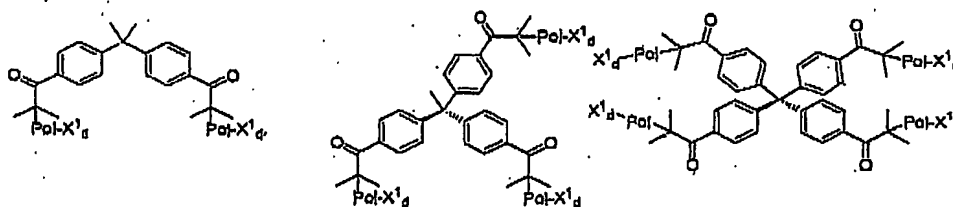
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und  
 l, m, n, o, p, q, z, a, b, c die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und  
 $X^1$  die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und  
 d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und  
 Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylesters steht, besonders bevorzugt  
 für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat.

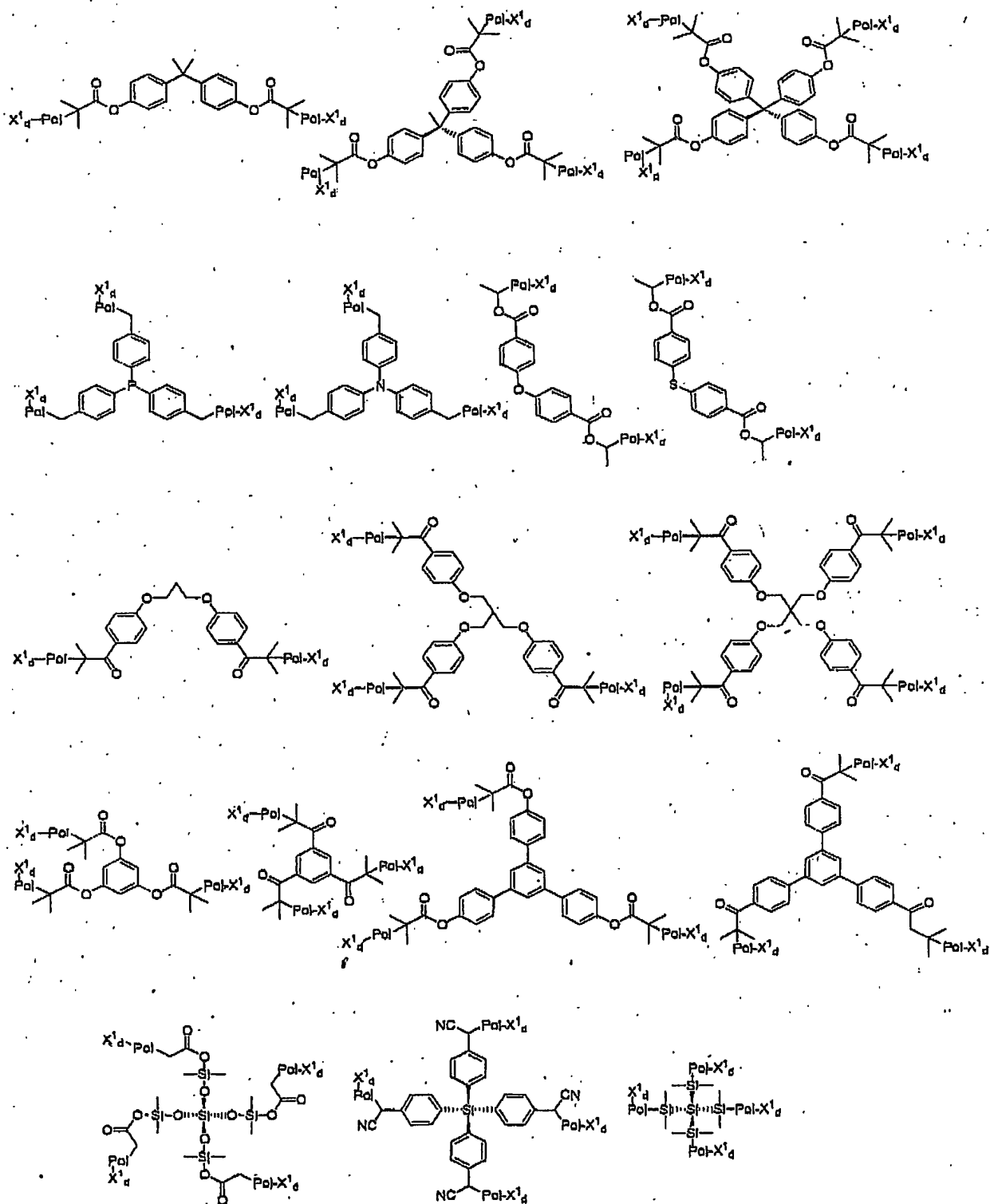
Die Kettenlänge des Polymers Pol kann durch die Reaktionsparameter (Zeit,  
 Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Besonders bevorzugt ist die  
 Kettenlänge 3 bis 10000. So wird bei Beispiel 3:



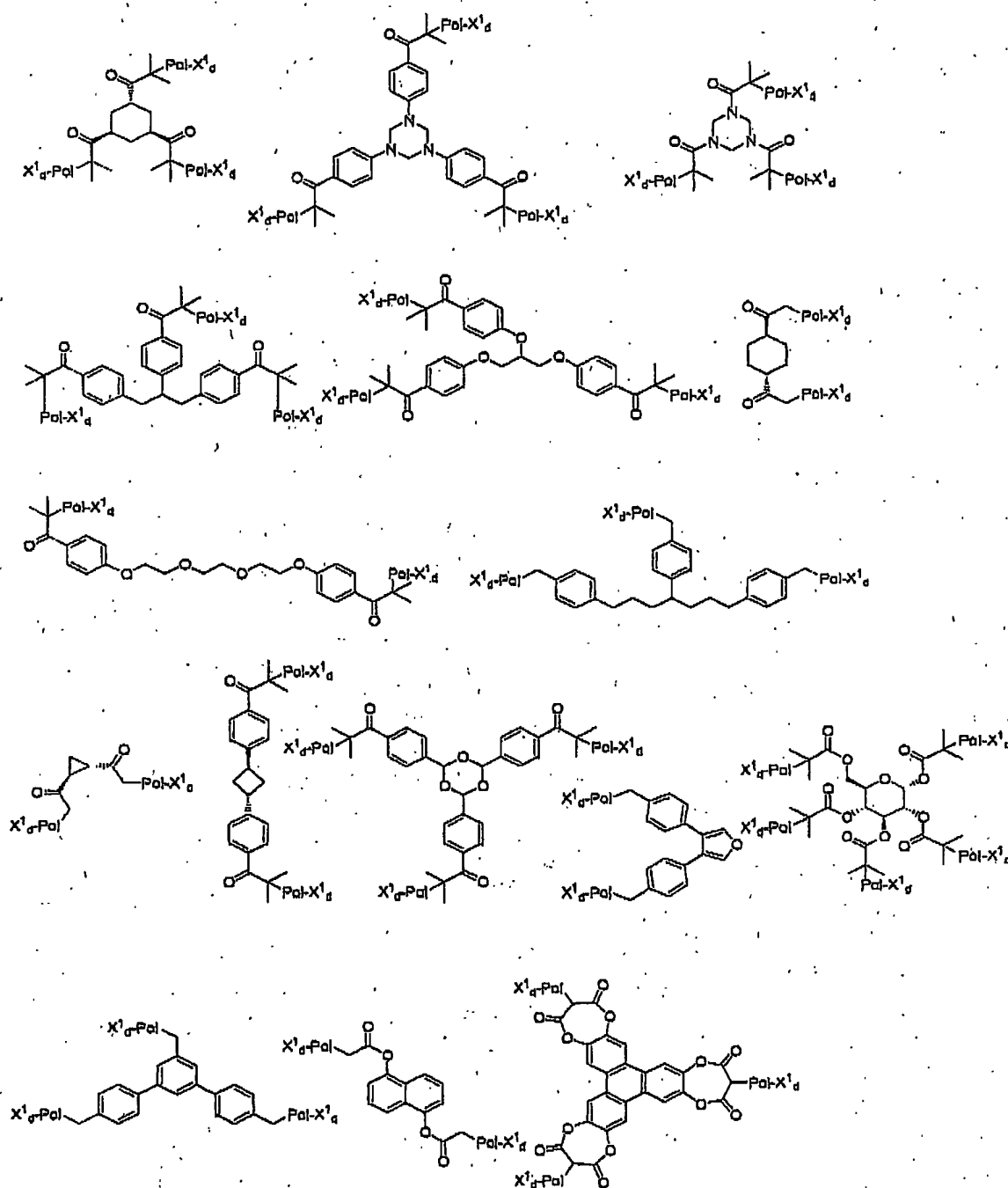
unter den angegebenen Bedingungen (Lösungsmittel: Anisol, 4.8 mmol Vinylacetat,  
 5 mol % Eisenkatalysator bez. auf Vinylacetat, 5 mol % Aluminiumtriisopropoxid,  
 Druck = 1 bar,  $T = 70^\circ\text{C}$ ) nach 12 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen  
 Geometrie mit einer Kettenlänge von 12 Vinylacetat-Einheiten pro Arm, nach 24  
 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen Geometrie mit einer Kettenlänge von  
 25 Vinylacetat-Einheiten pro Arm erhalten. Das Polymer zeigt die folgenden  
 Eigenschaften:  $T_g = 41^\circ\text{C}$  ( $\Delta C_p = 0.42 \text{ J} / (\text{g} \cdot \text{K})$ );  $M_w = 7200 \text{ g} / \text{mol}$ ;  $M_n = 2200 \text{ g} / \text{mol}$ ,  
 $M_w / M_n = 3.2$ . Die Glasübergangstemperatur ist gegenüber kommerziell  
 erhältlichem Polyvinylacetat ( $T_g = 28^\circ\text{C}$ ) deutlich höher.

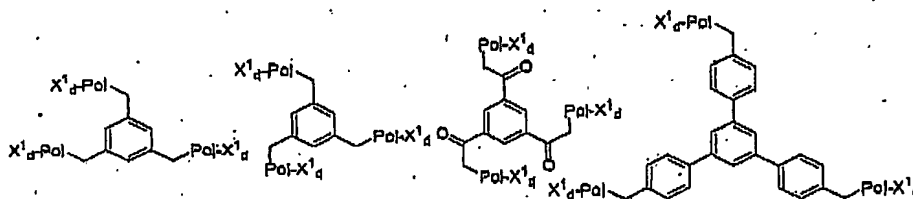
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die  
 erfindungsgemäßen Polymere sind:





18





worin Pol, X¹ und d die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

5

Die Polymere auf der Basis von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien können chemisch modifiziert werden. So können beispielsweise die Polymere verseift werden, wobei Polyvinylalkohole mit speziellen Geometrien erhalten werden. Diese können beispielsweise mit Butyraldehyd zu Polyvinylbutyralen mit speziellen Geometrien umgesetzt werden.

15

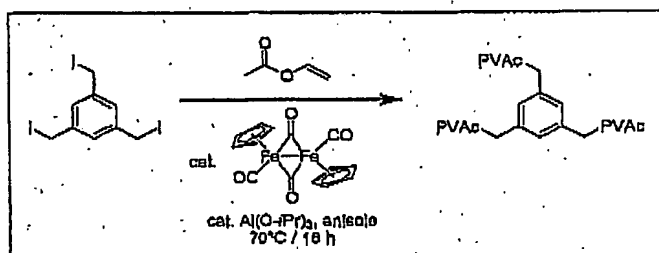
Die Polymere der Formel VI, VII und VIII eignen sich besonders gut als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lack-Komponente, als Hochleistungskunststoffe und als Ausgangsmaterial für neue Materialien auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral mit speziellen Geometrien.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Beispiel 1: Herstellung eines Polyvinylacetat-Sternpolymers gemäß

DE10238659



In einen ausgeheizten 1 l – Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Druckausgleich (Argon – Line) werden 5.25 g (15 mmol) Cyclopentadienyldicarbonyl-eisen(I)-dimer gegeben. Danach wird die Apparatur drei mal evakuiert und mit Argon belüftet. Durch Zugabe von 12 ml Anisol (wasserfrei & entgast) wird der Eisenkatalysator gelöst. Danach werden 552 ml Vinylacetat (destilliert), 5 g (10 mmol) 1,3,5-Trisiodmethylbenzol in 82 ml Anisol (wasserfrei & entgast) und 60 ml Aluminiumtrisisopropoxid in Anisol (15 mmol  $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$  in Anisol,  $c = 0.25 \text{ mol/l}$ ) zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei 70°C erhitzt mit einem KPG-Rührer (150 UPM) gerührt.

**Beispiel 2: Aufreinigung des unter Beispiel 1 hergestellten Polyvinylacetat-Sternpolymers**

Das Lösungsmittel und restliches Vinylacetat wird im Vakuum bei 70°C entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in 800 ml Aceton gelöst und zu 1.25 l n-Heptan zugegeben. Man läßt eine Stunde absitzen und dekantiert das überstehende n-Heptan ab. Das

so erhaltene dunkelbraune Polymer wird zwei Stunden im Vakuum getrocknet und erneut in 800 ml Aceton aufgenommen. Die dunkle Polymerlösung wird unter heftigem Rühren mit einem KPG-Rührer zu 2 l eines Eis / 2 M Salzsäure-Gemisches (1 kg Eis / 1 l 2M HCl) zugetropft. Das so erhaltene Polymer – Pulver wird abfiltriert, zwei mal mit je 250 ml Wasser neutral gewaschen und im Vakuum gefriergetrocknet. Das so erhaltene Polymer (Ausbeute: 270 g) ist farblos und enthält kein Anisol mehr.

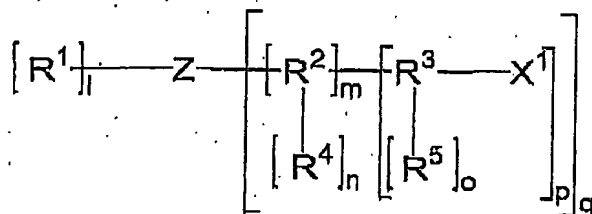
**Beispiel 3: Aufreinigung des unter Beispiel 1 hergestellten Polyvinylacetat-Sternpolymers durch Extraktion**

Das Lösungsmittel und restliches Vinylacetat wird im Vakuum bei 70°C entfernt. 50 g des Reaktionsgemisches werden in 1000 ml Aceton, 500 ml Toluol und 20 ml Dichlormethan gelöst und zu 1.25 l 1M HCl zugegeben. Nach einer Stunde Rühren läßt man die Mischung bis zur Phasentrennung stehen und entfernt die wäßrige Phase. Das Volumen der wäßrigen Phase wird ermittelt und der organischen Phase wird soviel Aceton zugefügt, wie sich in der wäßrigen Phase gelöst hat ( $V_{\text{Aceton}} = V_{\text{ausgelöst}} - V_{\text{wäßrige, eingesetzt}}$ ). Dann wird die organische Phase zu 1.25 l Wasser gegeben und erneut gerührt. Die wäßrige Phase wird erneut von der organischen Phase abgetrennt. Durch Einengen der organischen Phase am Rotationsverdampfer und anschließender Trocknung kann das Polymer isoliert werden. Das so erhaltene Polymer (Ausbeute: 48 g) ist farblos und enthält kein Anisol mehr.

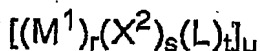
# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von Polyvinylestern umfassend die Schritte:

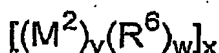
(A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einer Metall-Verbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Additivs der Formel III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- X<sup>1</sup> jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und



- $R^2$  gleich oder verschieden ist und eine verbrückende  $C_1 - C_{20}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der Initiierenden Einheit  $[R^3-X^1]$  oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- $R^3$  gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- $R^4$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1 - C_{20}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- $R^5$  gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine  $C_1 - C_{20}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- $l$  eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- $m$  jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- $n$  jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- $o$  jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- $p$  jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- $q$  eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- $M^1$  jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- $X^2$  jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- $L$  jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xyl, Indenyl Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin, oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und

- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 5 t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 10 M<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R<sup>6</sup> gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht,
- 20 (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmitteln, und
- (C) Auflösen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von
- 25 Oxidationsmitteln,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte,
- (F) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknung des erhaltenen Polymeren,
- 30 (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n).

- (H) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Lösung aus Schritt G) zu Wasser oder zu einer wäßrigen Lösung einer Säure oder einer wäßrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren und Kühlung,
- (I) Isolierung des ausgefallenen Polymers, vorzugsweise durch Filtration oder Abdekantieren, gegebenenfalls Waschen des Polymers mit Wasser oder einer der unter Schritt H) genannten Flüssigkeiten,
- (J) Gegebenenfalls Wiederholung der Schritte G), H) und I)
- (K) Trocknung des Polymeren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt C) eingesetzten Lösungsmitteln um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, handelt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt D) eingesetzten Oxidationsmitteln um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Calciumperoxid, tert-Butylhydroperoxid oder m-Chlorperbenzoesäure handelt, wobei die Zugabe des Oxidationsmittels entweder als Substanz oder in Lösung erfolgen kann.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt F) eingesetzten Lösungsmitteln um aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt um n-Pentan, n-Hexan, Isohexan oder n-Heptan, handelt.

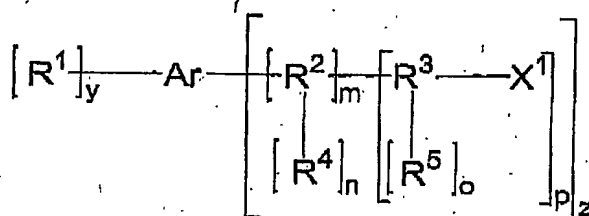
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt G) eingesetzten Lösungsmitteln um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether,

Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, handelt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt H) eingesetzten Säuren um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure handelt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt H) eingesetzten Basen um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethyldiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin, handelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Verbindung der Formel (I) mindestens eine Verbindung der Formel (IV),



Formel IV

worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin,

Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

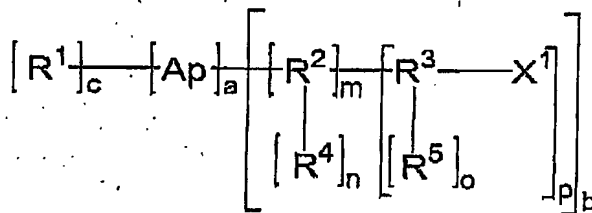
$m, n, o, p$  die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

$X^1$  die gleiche Bedeutung hat wie unter Formel (I) beschrieben, und

$y$  eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

$z$  eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, gegebenenfalls in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I).

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Verbindung der Formel (I) mindestens eine Verbindung der Formel (V),



Formel V

worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran,

Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

$X^1$  die gleiche Bedeutung hat wie unter Formel (I) beschrieben, und

a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

gegebenenfalls in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) und/oder (IV).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**